

Requested Patent: JP3164293A  
Title: DATA REWRITABLE OPTICAL RECORDING MEDIUM ;  
Abstracted Patent: JP3164293 ;  
Publication Date: 1991-07-16 ;  
Inventor(s): MIYAZAKI SHUJI ;  
Applicant(s): TOYO INK MFG CO LTD ;  
Application Number: JP19890306172 19891124 ;  
Priority Number(s): ;  
IPC Classification: B41M5/26; G11B7/24 ;  
Equivalents: ;

ABSTRACT:

PURPOSE: To allow the title recording medium to withstand long-term use by using a naphthalocyanine dye as the laser beam absorber as a heat energy generation source becoming the driving force of thermal expansion and mechanical deformation contained in an amorphous polymer layer.

CONSTITUTION: A data recording medium formed by laminating the first elastic amorphous polymer layer and the second amorphous polymer layer having a glass transition point different in thermal expansion properties to a substrate is used to thermally expand the elastic amorphous polymer layer by data writing laser beam and the expanded state thereof is held by the second amorphous polymer layer to perform the writing of data. Further, the second amorphous polymer layer holding the expanded state of the first layer is heated to its glass transition point or higher by data erasing laser beam to return the first layer to the state before expansion to erase the data. As an absorber capable of selectively absorbing writing laser beam becoming a data erasing heat energy source and data erasing laser, a naphthalocyanine dye represented by formula [I] being an org. compound having high chemical and physical stability and extremely narrow absorbing band width is used. By this method, an inexpensive data rewritable optical recording medium capable of withstanding long-term use is obtained.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-164293

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月16日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

B

8120-5D  
8910-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 情報書換え可能光学記録媒体

⑰ 特 願 平1-306172

⑱ 出 願 平1(1989)11月24日

⑲ 発 明 者 宮 崎 修 次 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

⑳ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号 社

## 明 細 書

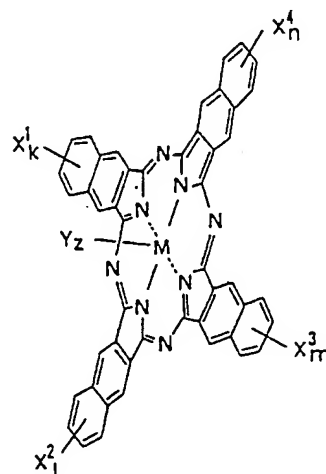
## 一般式[1]

1. 発明の名称 情報書換え可能光学記録媒体

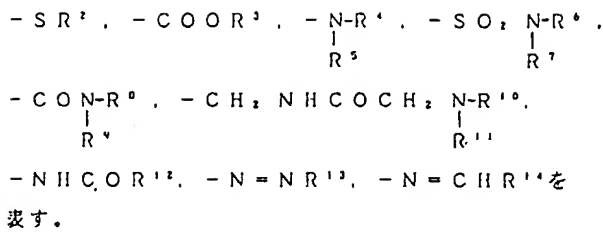
2. 特許請求の範囲

1. 集束レーザー光を照射することにより、情報記録層の熱膨張により情報記録がなされ、さらに機械的変形により情報記録の消去も可能であって基板上に熱膨張性の弾性非晶質ポリマー層とガラス転移点を有する非晶質ポリマー層とを積層してなる情報の書換え可能光学記録媒体において、各非晶質ポリマー層に含有される熱膨張および機械的変形の駆動力となる熱エネルギー発生源としてのレーザー光吸収体がナフトロシアニン系色素であることを特徴とする情報書換え可能光学記録媒体。

2. レーザー光吸収体が下記一般式[1]で示されるナフトロシアニン系色素であることを特徴とする請求項1記載の情報書換え可能光学記録媒体。



[式中、Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環残基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、-OR<sup>1</sup>、



$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$  および  $R^{11}$  は、互に同一であっても異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアシル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、またはポリエーテル基を表し、または、 $R^4$  と  $R^5$  とで、 $R^6$  と  $R^7$  とで、 $R^8$  と  $R^9$  とで、あるいは  $R^{10}$  と  $R^{11}$  とで、4～7員環を形成していてもよく、これらの4～7員環はさらに窒素原子、酸素原子、または酸素原子を含む複素環であってもよい。 $R^{12}, R^{13}$  および  $R^{14}$  は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基を表す。

有していてもよいアリール基を表す。

$k, l, m, n$  は、それぞれ独立に0～6の整数であり、それぞれ置換基  $X^1, X^2, X^3, X^4$  の個数を表す。 $z$  は0～2の整数であり、置換基  $Y$  の個数を表す。]

## 2. 発明の詳細な説明

〔発明の目的〕

〔産業上の利用分野〕

本発明は、集束レーザー光により情報の書き込み、読み出し、および消去を行なうことが可能な光学記録媒体に関するものである。

〔従来技術〕

集束レーザー光を用いる光学記録媒体は、情報の書き込み、読み出し、および消去を行なうレーザー光ピックアップと媒体とが非接触であるため媒体の摩耗劣化に強く、また従来の磁気記録媒体よりはるかに記録密度が高いという特徴があり、近年このような光学記録媒体の研究開発が盛んに行なわれており、一部実用化になってきている。

このような光学記録媒体には情報読み出し専用光ディスク、一回のみ情報書込ができる追記型光ディ

スク、および情報書込および消去が可能な書換え可能光ディスクの3タイプがあるが、従来の情報書換えの可能な磁気記録媒体の代替として消去が可能な情報書換え可能光ディスクの実用化が強く望まれている。



$R^{15}$  は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、あるいはポリエーテル基を表す。 $R^{16}, R^{17}$  および  $R^{18}$  は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、ポリエーテル基、水酸基、または水素原子を表す。

$R^{19}, R^{20}$  は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を

有していてもよいアリール基を表す。

この情報書換え可能な光記録媒体としては、光磁気記録方式および相変化記録方式等があるがいずれも無機系金属合金を記録膜とするため耐酸化性に難点があり、実用化のためには多層構成の酸素および水分バリア層を設ける必要があり、そのため生産性が悪く安価な情報書換え可能光ディスクの提供が難しいという問題がある。

また、有機系フォトリソミック材料を用いた情報書換え可能光ディスクも提案されているが、この場合にはフォトリソミック現象の繰り返し安定性が確保できず、まだ実用化レベルには到達していない。

〔発明が解決しようとする課題〕

このような問題を解決し得る安価で安定性の高い情報書換え可能光記録媒体として米国特許4719615に提案されている情報書換え可能光記録媒体

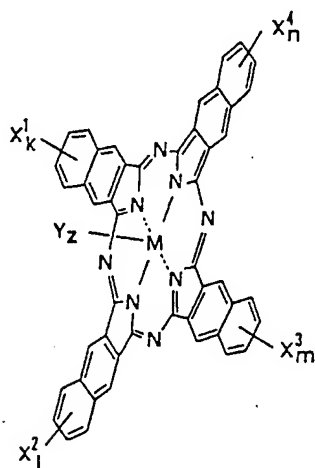
すなわち基板上に性質の異なる熱膨張性の弾性非晶質ポリマー第一層とガラス転移点を有する非晶質ポリマー第二層を積層した情報記録媒体を用い、情報書き込み用レーザー光により弾性非晶質ポリマー層を熱膨張させてその膨張状態を第二層の非晶質ポリマー層により保持させて情報書き込みを行ない、また情報の消去用レーザー光により第一層の膨張状態を保持している第二層非晶質ポリマー層をガラス転移点以上にすることにより第一層を膨張前の状態にもどし情報を消去する書換え可能光記録媒体がある。

この情報書換え可能光記録媒体への書き込み、および情報の消去には熱エネルギーが必要であり、そのために各非晶質ポリマー層には情報書き込み用レーザー光および情報の消去用レーザー光をそれぞれ選択的に吸収し、光エネルギーを熱に変換する吸収体を含有させなければならない。しかしながら、情報の書き込み用レーザー光および情報の消去用レーザー光を選択的に吸収し、さらに長期の使用に耐え得る安定性の高い吸収体がないのが現状である。

〔発明の構成〕

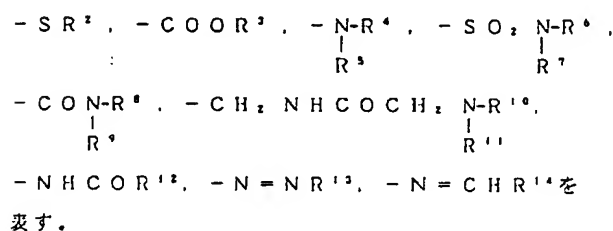
(問題点を解決するための手段)

一般式〔1〕



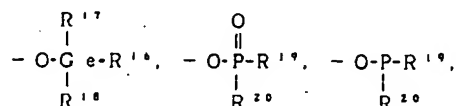
〔式中、Mは水素あるいは金属または金属酸化物を表す。X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよい複素環残基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、-OR<sup>1</sup>、

本発明者は、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、基板上に性質の異なる熱膨張性の弾性非晶質ポリマー第一層とガラス転移点を有する非晶質ポリマー第二層を積層した情報記録媒体を用いて、情報書き込み用レーザー光により弾性非晶質ポリマー層を熱膨張させ、その膨張状態を第二層の非晶質ポリマー層により保持させて情報の書き込みを行ない、また情報の消去用レーザー光により第一層の膨張状態を保持している第二層非晶質ポリマー層をガラス転移点以上にすることにより第一層を膨張前の状態にもどし、情報の消去をする書換え可能光記録媒体の記録である。情報の消去の熱エネルギー源となる書き込み用レーザー光、および情報の消去用レーザー光を選択的に吸収し得る吸収体として、化学的、物理的に安定性が高く吸収バンド幅が非常に狭い有機化合物であるナフトロシアニン系色素さらに具体的には下記一般式〔1〕で示されるナフトロシアニン系色素を用いることにより長期使用にも耐え得る安価な情報書換え可能光記録媒体を見出すに至った。



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>およびR<sup>11</sup>は、互に同一であっても異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、またはポリエーテル基を表し、または、R<sup>4</sup>とR<sup>5</sup>とで、R<sup>6</sup>とR<sup>7</sup>とで、R<sup>8</sup>とR<sup>9</sup>とで、あるいはR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>とで、4～7員環を形成していてもよく、これらの4～7員環はさらに窒素原子、酸素原子、または酸素原子を含む複素環であってもよい。R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>およびR<sup>14</sup>は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、または置換基を有していてもよいアリール基を表す。

Yは、置換基を有していてもよいアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、 $-OR^{13}$ 、 $-SR^{13}$ 、



を表す。 $R^{13}$ は、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、あるいはポリエーテル基を表す。 $R^{14}$ 、 $R^{17}$ および $R^{18}$ は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、置換基を有していてもよいアリーロキシ基、ポリエーテル基、水酸基、または水素原子を表す。 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ は、互に同一であっても異なってもよく、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を

有していてもよいアリール基を表す。

k, l, m, nは、それぞれ独立に0~6の整数であり、それぞれ置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $X^4$ の個数を表す。zは0~2の整数であり、置換基Yの個数を表す。]

本発明の情報書換え可能光記録媒体について、その原理の詳細について以下に説明する。

本情報書換え可能光記録媒体は、基板上にまず第一層として情報の書き込み用レーザー光を吸収するナフトロシアニン系色素を含有する熱膨張性の弾性非晶質ポリマー層を成膜し、さらにその上に情報の消去用レーザー光を吸収するナフトロシアニン系色素を含有するガラス転移点を有する非晶質ポリマーを成膜した積層構造で構成されている。

情報の書き込みをする場合には、情報書き込み用のレーザー光を用いて行なうが、その書き込み原理は、以下の通りである。

情報の書き込み用レーザー光が本発明の情報書換え可能光記録媒体の情報記録層に集光して照射されると、第一層中のナフトロシアニン系色素がそのレーザー光の光エネルギーを吸収して熱エネルギーに

変換する。その熱エネルギーにより熱膨張性の弾性非晶質ポリマーが膨張しパンプ（こぶ）ができる。しかしながら、第一層だけでは情報記録部の温度が室温状態に戻ると同時にパンプは消滅してしまう。そのため、このパンプの状態を保持するため、第一層上に第二層としてガラス転移点が比較的低い温度のポリマー層を設ける。この第二層は、情報の書き込み時に第一層のパンプ形成時の発熱によりガラス転移点以上になり流動性の状態となりパンプ形成を阻害しないようにすると同時に、情報の書き込み用レーザー光の照射後、第二層は第一層のパンプが消滅する前にガラス転移点以下に冷却され、パンプ形成により膨らんだ状態で固体状態となる。このようにして記録パンプは、室温状態でも第二層の働きにより保持される。なお、この状態では、当然第一層のパンプは第二層に引張られた機械的歪を有していることになる。

情報の読みだしは、低出力の書き込み用レーザー光により情報部分つまりパンプ形成部分と未記録部分との光学特性の差（パンプ形成部分ではレーザー光が散乱されるため基板からの反射光量が未記録部

分より小さくなる）を検出することによりおこなう。

次に、パンプの消去を行なう原理は、以下の通りである。記録パンプの状態は、前述のように第一層のパンプは第二層に引張られた機械的歪を有している。この状態に情報の消去用レーザー光をパンプ形成部分の第二層に集光して照射すると、そのレーザーの光エネルギーを第二層内のナフトロシアニン系色素が吸収し、熱エネルギーに変換する。その熱エネルギーにより第二層の非晶質ポリマーがガラス転移点以上になると流動性状態になり、第一層のパンプ形成状態の機械的歪を保持できなくなると、第二層に引張られていた第一層の弾性非晶質ポリマーがもとの記録前の歪のない状態に自然にもどり情報が消去される。このような原理に基づいて情報の書き込み、情報の読みだしおよび情報の消去を行なうため、各非晶質ポリマー層に含有されるレーザー光吸収体は、情報の書き込み用記録レーザー光および情報の消去レーザー光をそれぞれ選択的に吸収する必要がある。特に、現状で比較的安全に使用できる小型のレーザー光源としては半導体レーザーで、波長としては780nmおよび830nmが最も一般的

である。この2種のレーザー光源を情報書き込み用レーザー光と情報の消去レーザー光とした場合には、波長の差が50nmしかなく吸収体の吸収バンド幅が極めて狭くする必要がある。

一般的に、780nmおよび830nmの半導体レーザーを光源とした追記型光記録媒体等に用いられている有機系記録膜素材(たとえば、シアニン系色素)は、吸収バンド幅が非常に広く780nmおよび830nmの両方に吸収を持ってしまい上記に説明した情報書換え可能光記録媒体への適用には無理がある。また、シアニン系色素は、耐光性が悪いため、使用に際して大量の一重項酸素クエンチャー(たとえばニッケル錯体等)の併用が必要であり、しかも非晶質ポリマー中に分散あるいは溶解により含有させることが非常に難しい。これに対して、本発明のナフトロシアニン系色素の場合には、有機色素の中でも特異的に吸収バンド幅が狭く、さらに吸光係数が高い性質を有しており、上記に説明した情報の書換え可能光記録媒体の吸収体としては最適である。また、ナフトロシアニン系色素は、物理的、化学的に安定であるため、保存安定性にすぐれ、情

報記録媒体の信頼性等を十分満足し得る吸収体である。

本発明で使用される基板としては、ガラス板またはアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、塩化ビニル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂などの熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂、アリル樹脂などの熱硬化性樹脂などが挙げられる。これらの中で成形のしやすさなどから熱可塑性樹脂からなるものが好ましく、さらに光学特性や機械的特性からアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂からなるものが特に好ましい。

また、このような基板上にアルミニウム、金等の高反射率の金属薄膜を蒸着あるいはスパックリングにより成膜したほうが記録感度がより向上する場合もある。

また、本発明に使用される基板には、案内溝やアドレス信号や各種マークなどのプリフォーマット用の凸凹があってもよい。このような凸凹がない場合には、記録媒体として使用する前にフォーマッティング処理により、情報の書き込み、情報の読みだし

に必要なアドレス信号や各種マークなどのプリフォーマット用凸凹およびトラッキングサーボ用ウェルビット等を記録膜上に作製すればよい。

本発明において、これらの基板の厚さは特に制限がなく、板状でもフィルム状でもよい。また、その形状は円形状やカード状でもよく、その大きさには特に制限はない。

本発明で用いられる第一層の非晶質ポリマーは熱膨張性の弾性体であることが好ましく、熱弾性特性を有するエラストマーが最適となる。具体的な材料としては、ブチルゴム、シリコンゴム、天然ゴム、エチレンコポリマー、ブタジエンエチレングムおよびその他の合成ゴム等種々のエラストマーを使用することができる。

本発明で用いられる第二層の非晶質ポリマーは第一層の熱膨張に同調するガラス転移点を有する必要がある。比較的低温域にガラス転移点がある方が好ましい。具体的な材料としては、セルロースアセテート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリブチラール、ポリエステル、アクリルポリマー、シリコン樹脂、アルキド樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルコ

ポリマー、ニトロセルロース等が挙げられるがこれらに限るものではない。

本発明のレーザー光吸収体としてのナフトロシアニン系色素を第一層および第二層の非晶質ポリマーに含有させる方法としては、ポリマーに対して溶解するナフトロシアニン系色素の場合には、そのままポリマー中に溶解させればよい。また、ポリマーに不溶性のナフトロシアニン系色素の場合には、分散機(たとえば、ニーダー、サンドミル、アトライター、三本ロール、二本ロール等)を用いてポリマーとナフトロシアニン系色素の分散体を調製する必要がある。なお、このような分散体中のナフトロシアニン系色素粒子の大きさは、集束レーザー光のスポットより十分小さくする必要がある。

本発明の第一層および第二層の非晶質ポリマー層の膜厚については特に限定はないが、第一層の弾性非晶質ポリマー層については1.0~10.0 $\mu\text{m}$ および第二層の非晶質ポリマー層については0.5~3.0 $\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の基板上への第一層および第二層の非晶質ポリマー層の成膜方法としては、ロールコート、ス

ピンコート等通常の塗工方法により行うことができる。また、必要に応じて各層の塗工後に乾燥および樹脂硬化のための加熱処理を行ってもよい。

以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

アクリル樹脂基板上に、まず第一層としてナフトロシアニン色素〔A〕を25重量%の比率でメチルエチルケトンを溶媒としてサンドミルにより混合したウレタン樹脂を硬化剤と共に5.0  $\mu\text{m}$ の膜厚でスピンコートにより成膜した。成膜後、80℃で30分間乾燥、硬化を行った。つぎにナフトロシアニン色素〔B〕を25重量%の比率でジクロルエタン中で超音波により混合したポリカーボネート樹脂を0.8  $\mu\text{m}$ の膜厚でスピンコートした。成膜後、さらに80℃で30分間乾燥を行い情報記録媒体を得た。

この情報記録媒体に、830 nmのレーザー光を膜面でのビーム径1.2  $\mu\text{m}$  (FWHM) で8.0 mW、0.2  $\mu\text{sec}$ 照射して情報の書き込みを行った。

その結果、光学顕微鏡観察により、情報書き込み

レーザー光照射によるバンプの形成が確認できた。

また、バンプの形成部では830 nmの情報読みだしレーザー光（出力0.6 mW）に対して、情報読みだし可能な光学的コントラストがあった。

次に、780 nmの情報消去用レーザー光を膜面でのビーム径2.5  $\mu\text{m}$  (FWHM) で5.0 mW、0.2  $\mu\text{sec}$ 照射して情報の消去を行った。

その結果、光学顕微鏡観察で、消去用レーザー光照射によりバンプは消失していることが確認できた。

また、この情報記録媒体を通常の太陽光下で10日間放置した後、同様の情報の書き込み、情報の消去を行った結果、太陽光下放置前と同様の情報書き込み、情報の消去ができた。

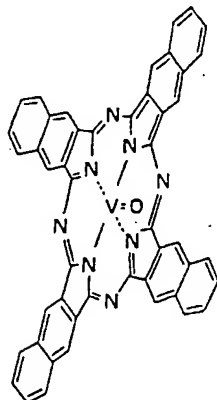
#### 〔実施例 2～6〕

表1に示すナフトロシアニン色素の組合せにより、実施例1と同様な方法で情報記録媒体を作製し、その媒体について実施例1と同様に情報の書き込み、情報の消去を行ったところ実施例1とほぼ同様な結果が得られた。

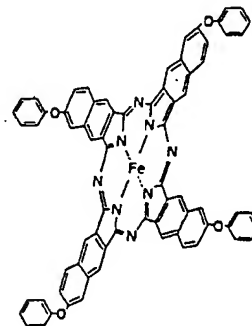
表 1

	第一層含有色素	第二層含有色素
実施例 2	色素〔C〕	色素〔D〕
実施例 3	色素〔E〕	色素〔F〕
実施例 4	色素〔G〕	色素〔H〕
実施例 5	色素〔I〕	色素〔J〕
実施例 6	色素〔K〕	色素〔L〕

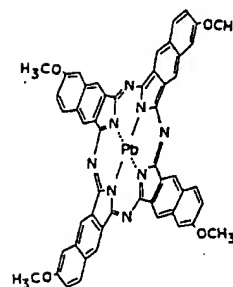
色素〔A〕



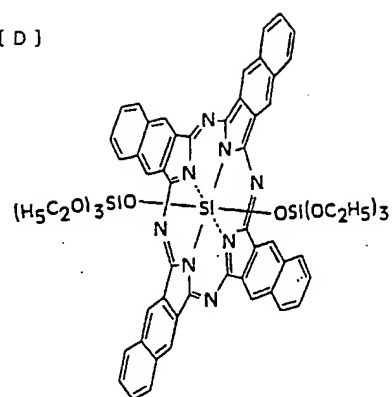
色素〔B〕



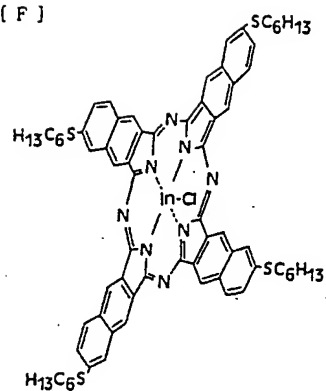
色素〔C〕



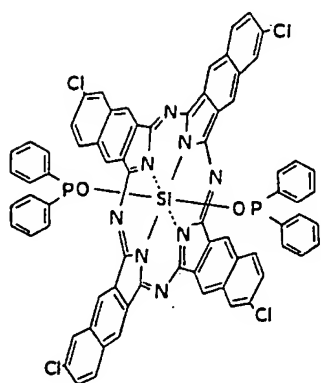
色素 [D]



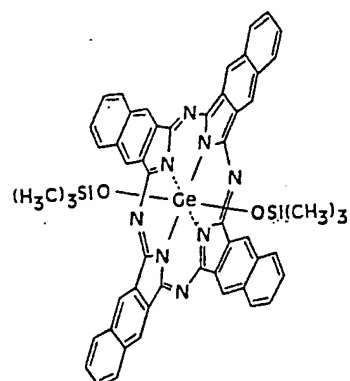
色素 [F]



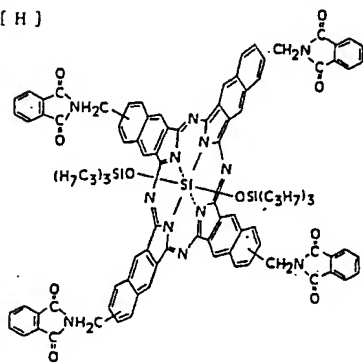
色素 [E]



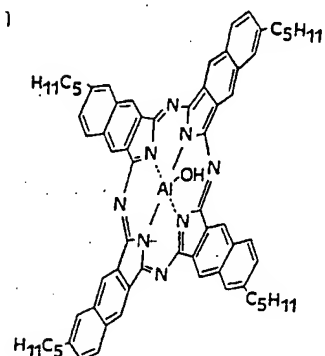
色素 [G]



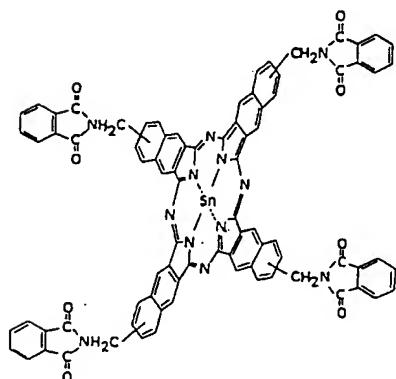
色素 [H]



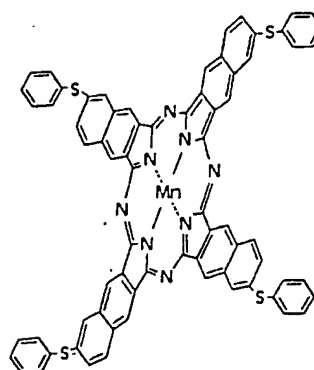
色素 [J]



色素 [I]

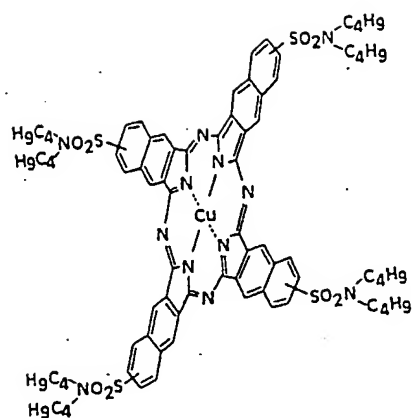


色素 [K]





色素[L]



## (発明の効果)

基板上に性質の異なる熱膨張性の弾性非晶質ポリマー第一層とガラス転移点を有する非晶質ポリマー第二層を積層した情報記録媒体を用いて、情報の書き込み用レーザー光により弾性非晶質ポリマー層を熱膨張させてその膨張状態を第二層の非晶質ポリマー層により保持させて情報の書き込みを行い、また情報の消去用レーザー光により第一層の膨張状態を保持している第二層非晶質ポリマー層をガラス転移点以上にすることにより第一層を膨張前の状態にもどし情報を消去する情報書き替え可能光記録媒体に

おいて、情報の書き込み用レーザー光および情報の消去用レーザー光をそれぞれ選択的に吸収する吸収体として、本発明の吸収バンド幅が非常に狭いナフタロシアニン系色素を用いることにより、情報の書き込み用レーザー光および情報の消去用レーザー光がそれぞれ各非晶質ポリマー層に無駄なく選択的に吸収されることが可能となるため、光エネルギーが効率良く熱エネルギーに変換でき、高感度に書き込み、消去ができる。

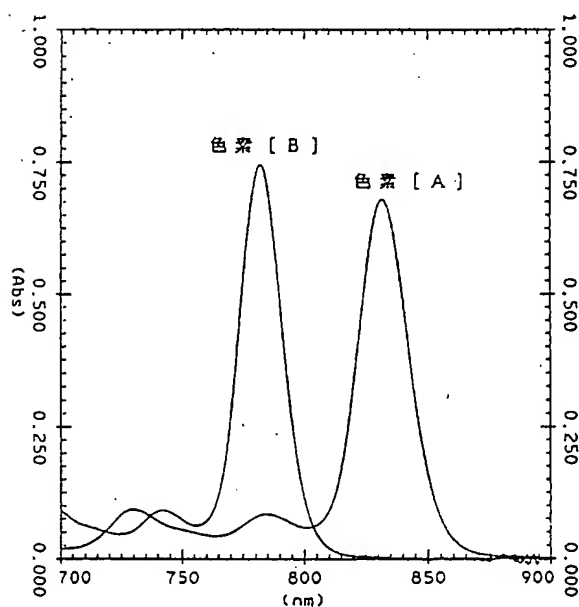
また、本発明のナフタロシアニン系色素は、化学的、物理的に非常に安定なため、長期の使用に耐えうる信頼性の高い情報書き替え可能光記録媒体がえられる。

## 4. 図面の簡単な説明

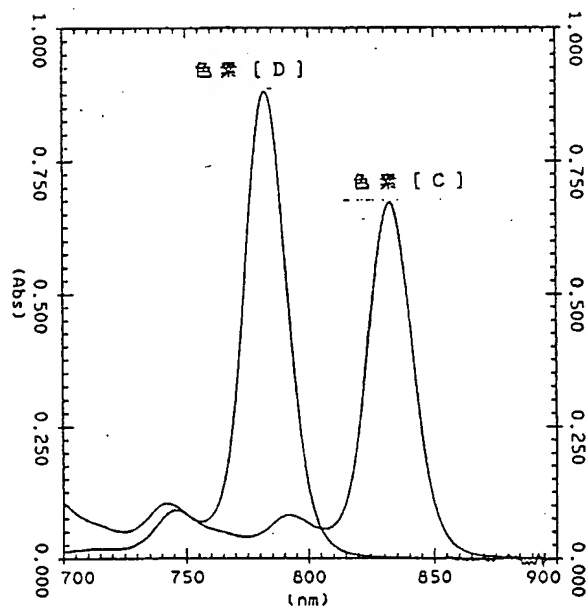
第1図～第6図はそれぞれ本発明における実施例1～6に用いたナフタロシアニン系化合物(A)～(L)の分光吸収曲線図を示す。

(以下余白)

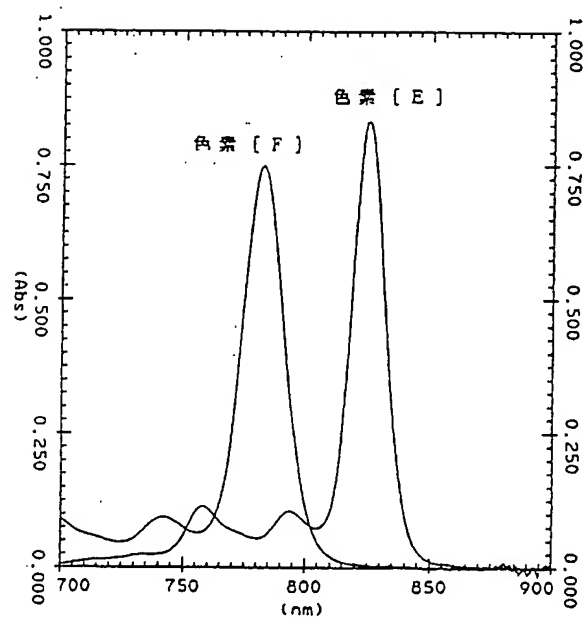
第1図



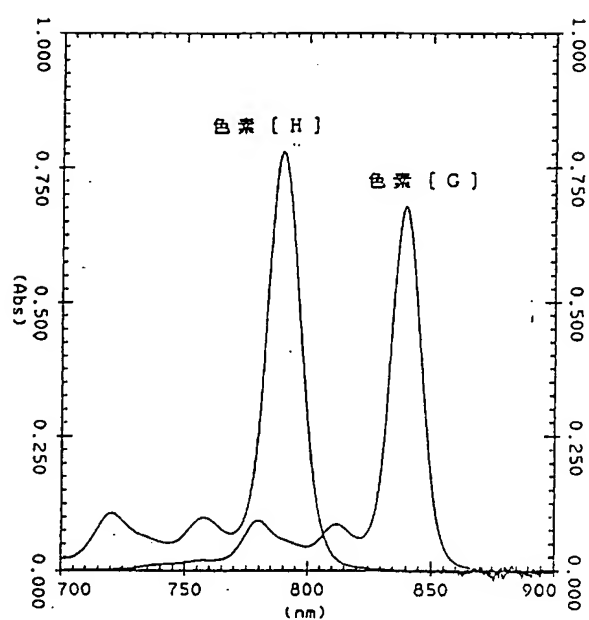
第2図



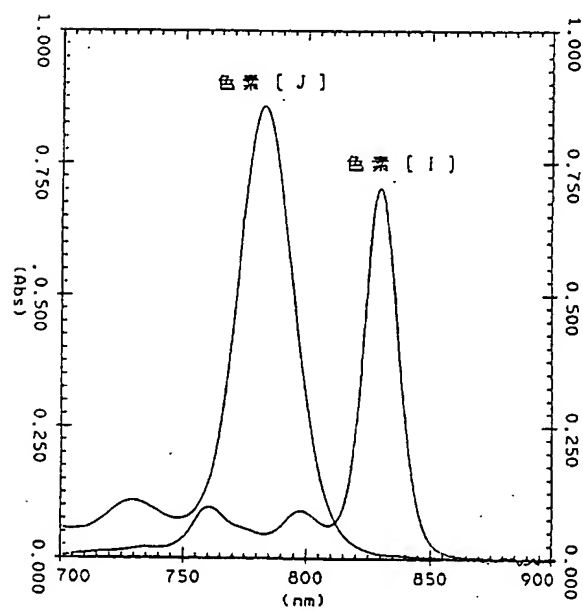
第3図



第4図



第5図



第6図

